# Zur Kenntniss
der
# Isonitrosoverbindungen.

---

**Inaugural-Dissertation**
zur
## Erlangung der Doctorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
**k. Friedrich-Alexander-Universität**
zu Erlangen
vorgelegt von

**Robert Stock**
aus **Dessau.**

**München, 1889.**
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

# Zur Kenntniss
der
# Isonitrosoverbindungen.

---

**Inaugural-Dissertation**
zur
## Erlangung der Doctorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
**k. Friedrich-Alexander-Universität**
zu Erlangen
vorgelegt von

**Robert Stock**
aus **Dessau.**

---

**München, 1889.**
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocenten Dr. L. CLAISEN, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. ADOLF v. BAEYER für das Interesse und die Theilnahme, die er stets meinen Arbeiten schenkte, meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0180

# Allgemeine Übersicht.

Claisen hat vor einiger Zeit gezeigt,[1]) dass manche Isonitrosoverbindungen, welche bis dahin nur auf umständlicheren Wegen gewonnen werden konnten, sich leicht direct erhalten lassen, wenn man den betreffenden Körper entweder mit Amylnitrit und Salzsäure oder mit Amylnitrit und Natriumäthylat behandelt. So liefert Acetophenon, mit Amylnitrit und Natriumäthylat zusammengebracht, in sehr glatter Reaction das Natriumsalz des Isonitrosoacetophenons:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + NO . OC_5H_{11} + C_2H_5ONa =$$
$$C_6H_5 . CO . CH = N - ONa + C_2H_5OH + C_5H_{11}OH.$$

Campher, der gleichen Behandlung unterzogen, geht in das Natriumsalz des Isonitrosocamphers über:

$$C_8H_{14}\begin{array}{l}\diagup CH_2\\ \quad |\\ \diagdown CO\end{array} + NO . OC_5H_{11} + NaOC_2H_5 =$$
$$C_8H_{14}\begin{array}{l}\diagup C = N - ONa\\ \quad |\\ \diagdown CO\end{array} + C_2H_5OH + C_5H_{11}OH.$$

Aceton, mit Amylnitrit und einer kleinen Menge Salzsäure erwärmt, giebt unter stürmischer Reaction Isonitrosoaceton, $CH_3 . CO . CH = NOH$, welches bis dahin nur aus dem Acetessigäther erhalten worden war; ebenso verhalten sich die Homologen des Aceton $R . CO . CH_3$ und $R . CO . CH_2 . R$, sowie das Mesityloxyd und das Benzalaceton. So weit sich bis jetzt übersehen lässt, erfolgt die Reaction mit Leichtigkeit bei allen Ketonen, welche eine mit dem Carbonyl direct verbundene Methyl- oder Methylengruppe enthalten; auf entferntere

[1]) Ber. XX. 655.

Methyl- oder Methylengruppen scheint Amylnitrit nicht einzuwirken. Auch scheint die Methylgruppe reactionsfähiger als die Methylengruppe zu sein, so dass aus Ketonen $R . CH_2 . CO . CH_3$ immer das Isonitrosoderivat $R . CH_2 . CO . CH = NOH$ und nicht die isomere Verbindung $R . C(NOH) . CO . CH_3$ erhalten wird. Verbindungen der letzteren Art können indess leicht nach der V. Meyer'schen Reaction von den alkylirten Acetessigäthern aus gewonnen werden, sodass beide Reactionen sich in willkommener Weise gegenseitig ergänzen.

Auf Herrn Dr. Claisens Veranlassung habe ich es unternommen, die Einwirkung des von ihm angewandten Reactionsgemisches auf noch verschiedene andere organische Verbindungen (Diketone, Ketonsäureäther u. s. w) zu prüfen. Schon aus früheren (meist von V. Meyer und seinen Schülern ausgeführten) Untersuchungen weiss man, dass die Atomgruppirung $— CO — CH_2 — CO —$ leicht nitrosirbar ist, und zwar wird diese Operation meist so ausgeführt, dass man die Substanz in alkalischer Lösung mit Natriumnitrit mischt, allmählich verdünnte Schwefelsäure zugiebt und so die nascirende, salpetrige Säure auf die Verbindung einwirken lässt. Dies Verfahren giebt eine recht befriedigende Ausbeute, und seine einzige Schattenseite ist, dass man meist in ziemlich verdünnter Lösung, daher mit grossen Flüssigkeitsmengen arbeiten muss. Sehr einfach aber gestaltet sich, wie ich gefunden habe, die Darstellung solcher Isonitrosoderivate $— CO — C(NOH) — CO —$, wenn man die betreffende Verbindung in einem indifferenten Lösungsmittel (Benzol, Ligroin etc.) löst, die berechnete Menge Amylnitrit und darauf ein paar Tropfen Salzsäure oder Acetylchlorid zufügt und nun in der Kälte stehen lässt. Sehr leicht lässt sich auf solche Weise z. B. der Isonitrosobenzoylessigäther, das Isonitrosobenzoylaceton und das Isonitrosodibenzoylmethan darstellen. Alle drei Körper sind fest und scheiden sich nach mehrstündigem Stehen der Mischung als weisse krystallinische Masse ab.

Dasselbe Verfahren habe dann ich auch auf den Acetessigäther angewendet und zwar wurde ein Gemisch desselben mit 1 Mol. Amylnitrit (ohne Anwendung eines Lösungsmittels) mit einer kleinen Menge Salzsäure oder Acetylchlorid versetzt. Trotzdem dass die Mischung durch Eis gut abgekühlt wurde, trat bald heftige und kaum zu mässigende Reaction ein, und der Versuch wurde desshalb dahin abgeändert, dass der Acetessigäther zunächst mit etwas Salzsäure versetzt und das Amylnitrit unter Abkühlung allmählich zugesetzt wurde. Unter diesen Umständen tritt ziemlich glatte Umsetzung zu Amylalkohol und Nitrosoacetessigäther ein, welche sich leicht trennen lassen, indem man das Reactionsprodukt mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge behandelt, durch Ausschütteln mit Aether den Amylalkohol entfernt, dann mit Schwefelsäure den Nitrosoacetessigäther in Freiheit setzt und denselben mit Aether aufnimmt. Um vieles einfacher noch gestaltet sich das Verfahren, wenn man das Reactionsprodukt ohne weiteres im Vacuum destillirt. V. Meyer und Züblin[1]) geben zwar an, dass der Nitrosoacetessigäther beim Destilliren totale Zersetzung erleide; ich habe indess gefunden, dass er bei sehr niedrigem Drucke destillirbar ist und durch ein- oder zweimaliges Destilliren so rein erhalten werden kann, dass er nach einigem Stehen vollständig erstarrt.

Von Interesse schien es mir, auch das Verhalten des Methyl- und Aethylacetessigäthers gegen Amylnitrit und etwas Salzsäure zu untersuchen. Nach den Arbeiten V. Meyer's kann der Nitrosomethylacetessigäther nicht erhalten werden; zugleich mit dem Eintritt der Nitrosogruppe findet die Abspaltung entweder von Kohlensäure oder von Essigsäure statt, und dementsprechend wird Nitrosomethyläthyketon oder Nitrosopropionsäureäther gebildet. Es schien mir nun möglich, dass diese in alkalischer Lösung so leicht stattfindende Spaltung sich durch vorsichtiges Arbeiten mit Amylnitrit und Salzsäure würde vermeiden

[1]) Ber. X, 2077. XI, 321.

lassen, und dass man so das Zwischenprodukt, den Nitrosomethylacetessigäther, isoliren könnte. In dieser Richtung angestellte Versuche haben indessen nicht den gewünschten Erfolg gehabt; auch unter den von mir eingehaltenen Bedingungen findet sofortige Spaltung statt und zwar, wie es scheint, ausschliesslich in der Weise, dass Essigsäureamyläther und Nitrosopropionsäureäther gebildet wird:

$$\begin{array}{c} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_3 - CO - CH - COOC_2H_5 \;+ \\ C_5H_{11}.O.\,NO \;= \end{array}$$

$$CH_3 - COOC_5H_{11} + CH_3 - C(NOH) - COOC_2H_5.$$

Dieses Verfahren scheint mir wegen der leichteren Ausführung den Vorzug vor dem V. Meyer'schen zu verdienen, und nach ihm kann der Nitrosopropionsäureäther leicht und in beliebiger Menge bereitet werden. — Ganz ähnliche Resultate wurden bei dem Aethylacetessigäther erhalten.

Versuche, in die einfachen Fettsäureäther (Essigäther, Proprionsäureäther etc.) die Isonitrosogruppe einzuführen, haben bisher nicht zum Ziele geführt. Dagegen gelingt die Reaction sehr leicht beim Phenylessigäther, welcher mit alkoholischem Natriumäthylat und Amylnitrit behandelt, das gelbe Natriumsalz des Nitrosophenylessigäthers liefert:

$$C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5 + NO.O.C_5H_{11} + C_2H_5ONa =$$
$$C_6H_5.C(NONa).COOC_2H_5 + C_5H_{11}OH + C_2H_5OH.$$

Daraus erhält man durch Lösen in Wasser und Zufügen von Säuren den krystallinischen Nitrosophenylessigäther und aus letzterem durch Verseifung die freie Nitrosophenylessigsäure. Beide Körper sind schon bekannt und aus Benzoylameisenäther,[1]) resp. Benzoylameisensäure[2]) vermittelst Hydroxylamin dargestellt worden. —

Zu einer neuen und interessanten Reaktion hat mich das

[1]) Ber. XVI, 519.
[2]) Ber. XVI, 1619.

Studium der weiteren Einwirkung von Amylnitrit auf den Nitrosophenylessigäther geführt. Claisen hatte bei seinen Arbeiten über die Darstellung von Isonitrosoverbindungen mehrfach beobachtet, dass bei Anwendung von mehr Amylnitrit, als die Theorie verlangt, die anfänglich gebildeten Nitrosokörper zum grossen Theil wieder zerstört werden und zwar unter Entwicklung eines Gases, das zum Theil aus Stickoxydul besteht. Nun hat V. Meyer [1]) bekanntlich gezeigt, dass Hydroxylamin durch salpetrige Säure leicht und glatt zu $N_2O$ und $H_2O$ zersetzt wird:

$$NH_2 . OH + NO_2H = N_2O + 2 H_2O.$$

Denkt man sich die Isonitrosoverbindungen als die Oxime (Hydroxylimide) der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, das Nitrosoaceton $CH_3 . CO . CH = NOH$ z. B. als das Oxim des Brenztraubenaldehyds $CH_3 . CO . CHO$, so war es wohl denkbar, dass solche Körper von salpetriger Säure in ganz entsprechender Weise angegriffen werden könnten:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - CH \vdots = N - \vdots OH + \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \vdots \quad NO \quad \vdots H \qquad = \\ CH_3 - CO - CHO + N_2O + H_2O. \end{array}$$

Zur Prüfung dieser Ansicht habe ich den Nitrosophenylessigäther der Einwirkung des Amylnitrits unterzogen und mich überzeugt, dass in diesem Falle die Umsetzung in der That den erwarteten Verlauf nimmt; es wurde $N_2O$, Amylalkohol und Benzoylameisenäther gebildet:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 - C \vdots = N - \vdots OH \quad + \\ \qquad\qquad\quad O \vdots \quad NO \quad \vdots C_5H_{11} \qquad = \\ \qquad COOC_2H_5 \\ \qquad | \\ C_6H_5 - CO \qquad\qquad + N_2O + C_5H_{11}OH. \end{array}$$

Diese Reaction gestattet also in einer Isonitrosoverbindung die Oximidogruppe durch ein Sauerstoffatom zu ersetzen und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 175, 141.

die Gruppe $\geq C = N - O H$ in $\geq C O$ zu verwandeln.[1]) Mit gutem Erfolge ist sie später von Claisen u. Manasse benutzt worden, um Isonitrosophenyläthylketon in Benzoylacetyl[2]) und Nitrosocampher in Campherchinon[3]) überzuführen:

1) $C_6 H_5 . C O . C (N O H) . C H_3 + N O_2 H =$
$C_6 H_5 . C O . C O . C H_3 + N_2 O + H_2 O.$

2) $C_8 H_{14} \begin{matrix} /C = N O H \\ | \\ \backslash C O \end{matrix} + N O_2 H = C_8 H_{14} \begin{matrix} /C O \\ | \\ \backslash C O \end{matrix} + N_2 O + H_2 O.$

Auch die Umwandlung von Nitrosodibenzoylmethan in Diphenyltriketon kann nach neueren Versuchen von v. Pechmann[4]) leicht auf diese Weise bewerkstelligt werden:

$$\begin{matrix} C_6 H_5 - C O \\ C_6 H_5 - C O \end{matrix} \Big\rangle C = N O H + N O_2 H =$$

$$\begin{matrix} C_6 H_5 - C O \\ C_6 H_5 - C O \end{matrix} \Big\rangle C O + N_2 O + H_2 O.$$

Ueberhaupt scheint sich dieses Verfahren gut in allen den Fällen zu eignen, wo die Gruppe $\geq C = N O H$ beiderseits mit Kohlenstoff verbunden ist. Ist eine der beiden Kohlenstoffvalenzen mit Wasserstoff verbunden, so scheint die Reaction einen anderen Verlauf zu nehmen. Behandelt man z. B. Nitrosoacetophenon mit Amylnitrit, so tritt zwar auch eine stürmische Reaction ein, aber den erwarteten Benzoylformaldehyd habe ich unter den gebildeten Producten nicht nachweisen können.

Noch möchte ich auf die offenbare Analogie hinweisen,

[1]) Dieser Ersatz von N O H durch O ist vor einiger Zeit von v. Pechmann auch durch zwei andere Reactionen bewirkt worden. 1) Durch Kochen der betreffenden Isonitrosoverbindungmit Mineralsäure (Ber. XX, 3213):

$R - C O - C H = N O H + H_2 O + H Cl =$
$R - C O - C O H + N H_3 O . H Cl.$

2) Durch Auflösen der Verbindung in schwefligsauren Alkalien und nachheriges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Ber. XX, 2541).

[2]) Ber. XXI, 2176.

[3]) Ber. XXII, 531.

[4]) Mittheilung in der Münchener chem. Gesellschaft.

welche zwischen der von mir entdeckten Reaction besteht und einer anderen, scheinbar ganz verschiedenen, welche von Emil Fischer[1]) aufgefunden wurde. Derselbe beobachtete, dass Methylphenylhydrazin durch salpetrige Säure (2 Mol.) in Methylphenylnitrosamin und Stickoxydul zersetzt wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2 + 2\,NO_2H = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - NO + N_2O + 2\,H_2O.$$

E. Fischer nimmt an, dass zunächst eine Spaltung des Methylphenylhydrazins in Methylphenylamin und Hydroxylamin stattfinde:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2 + H_2O + = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_2OH;$$

auf beide Produkte wirke dann die salpetrige Säure weiter ein, das erstere in Methylphenylnitrosamin, das letztere in $N_2O$ überführend. Er selbst giebt indessen an, dass er sich vergebens bemüht habe, das intermediär entstehende Methylphenylamin nachzuweisen, und ich halte es daher für viel wahrscheinlicher, dass zunächst eine einfache Diazotirung des Hydrazins stattfindet:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2 + NO_2H = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - N = NOH + H_2O.$$

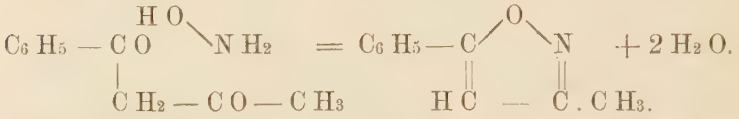
Die letztere Verbindung unterliegt dann durch den Ueberschuss der salpetrigen Säure derselben Umwandlung, wie ich sie oben für den Isonitrosophenylessigäther beschrieben habe

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} : = \begin{matrix} N \\ NO \end{matrix} - : \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + =$$

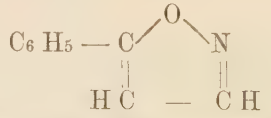
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - N = O + N_2O + H_2O.$$

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 190, 160.

Der zweite Theil meiner Arbeit, der mit dem ersten in keinem näheren Zusammenhange steht, bezieht sich auf die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd $C_6H_5.CO.CH_2.COH$. Claisen und Lowman[1]) haben gefunden, dass das Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ mit Hydroxylamin weder ein Monoxim, noch ein Dioxim liefert, sondern den Vertreter einer neuen Körperklasse, das Phenylmethylisoxazol:



Diese Reaction scheint allen 1.3 = Diketonen gemeinsam zu sein; denn alle bisher untersuchten Verbindungen der Art, das Acetylaceton, der Acetbrenztraubenäther, der Benzoylbrenztraubenäther u. s. w. zeigen genau dasselbe Verhalten. Es war zu erwarten, dass die 1.3 = Ketoaldehyde sich ähnlich verhalten würden, und ich habe daher die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd studirt in der Erwartung, auf diese Weise das Phenylisoxazol



erhalten zu können. Einige diesbezügliche Versuche sind schon von L. Fischer ausgeführt worden. Derselbe fand, dass, wenn man eine wässerige Lösung von 1 Mol. Benzoylaldehydnatrium und 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin auf dem

[1]) Ber. XXI, 1149.

Wasserbade erwärmt, ein fester bei 190—192° schmelzender Körper gebildet wird, welcher die Zusammensetzung $C_{18} H_{17} N_3 O_3$ besitzt. Die Entstehung eines solchen Körpers könnte durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$2 C_9 H_8 O_2 + 3 N H_2 O H - 4 H_2 O = C_{18} H_{17} N_3 O_3.$$

Ich habe die Reaction unter denselben Bedingungen wiederholt und auch denselben Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt allerdings durch wiederholtes Umkrystallisiren auf 194—195° erhöht werden konnte. Die Analysen führten zu den nämlichen Zahlen, wie sie auch Fischer erhalten hatte. Die Constitution dieses complicirten Productes muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Eine zweite Verbindung war von Fischer unter folgenden Bedingungen gewonnen worden. Ein Molecül Benzoylaldehydnatrium wurde in Wasser gelöst, ein Mol. salzsaures Hydroxylamin und ausserdem (um den Benzoylaldehyd in Lösung zu erhalten) noch 1 Mol. kaustisches Natron zugefügt. Als nun auf dem Wasserbade erwärmt wurde, fand keine Ausscheidung statt. Dagegen konnte nach dem Erkalten durch Zusatz von Mineralsäuren eine feste Substanz abgeschieden werden, welche nicht ganz scharf bei 82—84° schmolz. Die Analyse dieser Substanz gab keine zu einer Formel genau passende Zahlen; sie ist in der That, wie ich im Folgenden zeigen werde, ein Gemenge zweier Verbindungen, deren Schmelzpunkte nahe bei einander liegen und die daher schwer von einander zu trennen sind.

Die eine dieser Verbindungen ist nichts anderes als das einfache Oxim des Benzoylaldehyds $C_6 H_5 - C O - C H_2 - C H N O H$. Man erhält dasselbe am leichtesten, wenn man zu einer abgekühlten wässerigen Lösung von 1 Mol. Benzoylaldehydnatrium 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin zufügt. Die Flüssigkeit trübt sich zunächst milchig und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse, welche, aus geeigneten Lösungsmitteln umkrystallisirt, scharf bei 84° schmilzt und die Zusammensetzung des Benzoylaldehydoxim besitzt. Dieses Oxim ist in Alkalien leicht lös-

lich und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder fällbar. Mit Eisenchlorid giebt es (und dadurch unterscheidet es sich scharf von dem gleich zu beschreibenden Körper) in alkoholischer Lösung eine intensiv dunkelgrüne Färbung.

Um nun zu dem Isoxazol zu gelangen, wurde diese Verbindung mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Der Körper löste sich auf, bei stärkerem Erhitzen trat eine lebhafte Reaction ein, und als dann in Wasser gegossen wurde, schied sich ein Oel ab. Da alle aus den Diketonen erhaltenen Isoxazole in Alkalien unlöslich sind, wurde die Verbindung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und damit eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt. Wider Erwarten löste sich das Oel dabei fast völlig auf, und als nun die alkalische Lösung mit Essigsäure versetzt wurde, fiel ein fester krystallinischer Körper aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser scharf bei 80—81° schmolz. Dass diese Verbindung, trotz des naheliegenden Schmelzpunktes, von der ersterhaltenen völlig verschieden war, zeigte schon das Verhalten gegen alkoholisches Eisenchlorid, womit keine Spur von Färbung eintrat. Aber auch die Analyse liess bald erkennen, dass seine Zusammensetzung eine ganz andere war als die des ersten Körpers, von dem er sich durch den Mindergehalt eines Mol. Wasser unterschied. Aus der Analyse ergab sich die Formel $C_9 H_7 N O$; der Zusammensetzung nach konnte die Verbindung also wohl das gesuchte Isoxazol sein, aber damit stimmten die Eigenschaften in keiner Weise überein. Der Körper verhielt sich wie eine schwache Säure, war in Alkalien leicht löslich und konnte durch Säuren wieder ausgefällt werden.

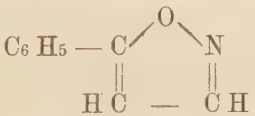
Nach längerem Suchen in der einschlägigen Literatur glückte es mir endlich, einen Körper aufzufinden, der mit dem von mir erhaltenen in allen Eigenschaften auf das Genaueste übereinstimmte, nämlich das Cyanacetophenon $C_6 H_5 - C O - C H_2 - C N$, welches Haller[1]) aus Natriumbenzoylessigäther durch Behand-

[1]) Compt. rend. 101, 1270.
104. 1448.

lung mit Chlorcyan und nachherige Abspaltung der Carboxäthylgruppe erhalten hatte. Der Wasseraustritt bei der Behandlung des Benzoylaldehydoxim mit Essigsäureanhydrid hatte sich also in ganz anderer Weise vollzogen, als ich erwartet hatte; statt des Isoxazols war Cyanacetophenon entstanden, ganz in derselben Weise, wie Nitrosoacetophenon durch wasserentziehende Mittel in Benzoylcyanid übergeht:

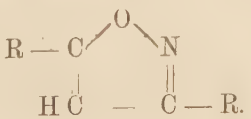
$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH : NOH - H_2O = C_6H_5 . CO . CH_2 . CN.$

Indessen ist es mir auf andere Weise geglückt, den gesuchten Uebergang von dem Oxim zu dem Phenylisoxazol zu finden. Uebergiesst man nämlich ersteres mit Acetylchlorid, so findet lebhaftes Aufkochen und Ausstossen von Salzsäuredämpfen statt. Giesst man dann in Wasser, so fällt ein Oel aus, das von Alkalien nicht gelöst wird, und wenn man dieses nun der Destillation unterwirft, so geht es constant bei 246—248° über und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen bei 23,5° schmelzenden Masse. Die Verbindung erwies sich als isomer mit den Cyanacetophenon; ihre Eigenschaften — Unlöslichkeit in wässerigen Alkalien, Beständigkeit beim Destilliren selbst unter gewöhnlichem Druck — lassen keinen Zweifel, dass in ihr das gesuchte Phenylisoxazol



vorliegt. Jedenfalls ist es merkwürdig, dass zwei sonst so ähnlich wirkende Agentien wie Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf das Benzoylaldehydoxim in so verschiedener Weise einwirken.

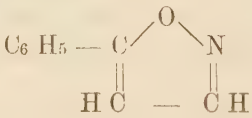
Bemerkenswerth ist auch die geringere Beständigkeit dieses Phenylisoxazols im Vergleich zu den aus den 1 . 3 = Diketonen entstehenden Isoxazolen



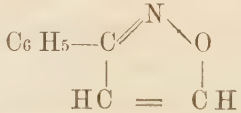
Letztere können ohne Veränderung mit wässerigen Alkalien erhitzt werden; das Phenylisoxazol hingegen, wenn auch in kalter Natronlauge unlöslich, wird beim Erwärmen damit allmählich gelöst. Aus der so resultirenden gelblichen Lösung wird durch Essigsäure reines, bei 80° schmelzendes Cyanacetophenon gefällt, es hat also eine intramoleculare Umlagerung aus

stattgefunden. Augenblicklich erfolgt dieselbe, wenn man das Phenylisoxazol mit alkoholischem Natriumäthylat zusammenbringt; es scheidet sich dann ein hellgelbes krystallinisches Natriumsalz ab, welches in Wasser leicht löslich ist; aus dieser wässerigen Lösung wird durch Essigsäure reines Cyanacetophenon gefällt.

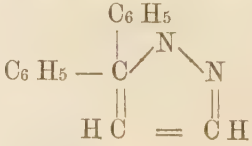
Aus diesem so leicht stattfindenden Uebergang des Phenylisoxazol in Cyanacetophenon glaube ich schliessen zu dürfen, dass dem ersteren die Formel



und nicht die allenfalls auch mögliche



zukommt. Da kein Grund vorliegt, für das Phenylhydrazin eine andere Wirkungsweise anzunehmen, so würde sich hieraus für das Pyrazol des Benzoylaldehyds die Formel

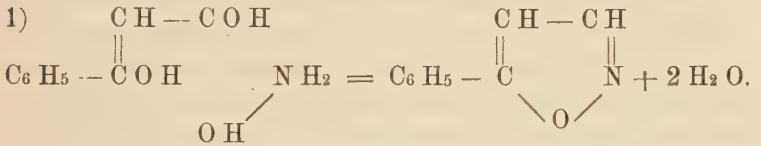


ergeben, welche auch früher schon von Claisen und Fischer[1]) für diesen Körper aufgestellt wurde. Knorr[2]) hingegen glaubt aus anderen Gründen, diesem Pyrazol die isomere Formel

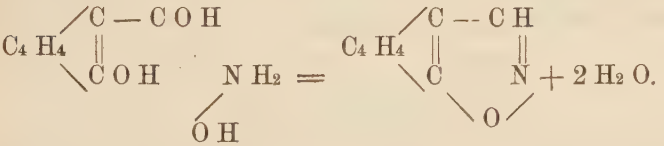
geben zu müssen. Es liegt also hier ein Widerspruch vor, dessen Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss.

Schliesslich schien es mir von Interesse, auch das Verhalten des Salicylaldehyds gegen Hydroxylamin zu untersuchen, um festzustellen, ob derselbe wie der Benzoylaldehyd ein Isoxazol zu liefern im Stande ist:

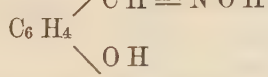
1)



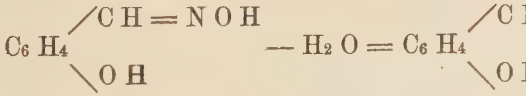
2)



Lach hat bereits mitgetheilt,[3]) dass Salicylaldehyd mit Hydroxylamin ein Salicylaldoxim liefert, welches die Formel



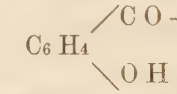
besitzt und welches bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in die Acetverbindung des *o*Cyanphenols übergeht.



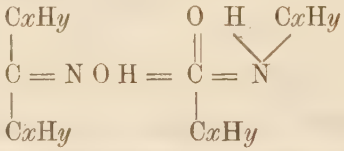
Diese Reaction entspricht der ebenfalls durch Essigsäure-

[1]) Ber. XXI, 1138.
[2]) Ber. XXII, 176.
[3]) Ber. XVI, 1782.

anhydrid bewirkten Umwandlung des Benzoylaldehydoxims in Cyanacetophenon, und es war daher festzustellen, ob nicht Acetylchlorid eine andere Umsetzung (in das entsprechende Isoxazol) zu bewirken vermöge. Indess ergab der Versuch ein anderes Resultat; es wurde ein bei 139—140° schmelzender Körper erhalten, der durch Zusammensetzung und Eigenschaften sich als das Amid der Salicylsäure



zu erkennen gab; es hatte also nur eine einfache Umlagerung des Oxims in das isomere Säureamid stattgefunden, wie derartiges auch bei anderen Aldoximen häufiger beobachtet worden ist. Beckmann[1]) hat an zahlreichen Fällen nachgewiesen, dass regelmässig eine Umlagerung der Oxime stattfindet, wenn man sie im geschlossenen Rohr bei Gegenwart von Säuren oder Säurechloriden einige Stunden auf 100° erhitzt. Es geht dieselbe nach einem ganz bestimmten Gesetze vor sich, welches durch die Gleichung auszudrücken ist:



Wie man sich leicht überzeugen kann, erfolgt auch die Umlagerung des Salicylaldoxim in Salicylamid durchaus im Geiste dieser Gleichung.

[1]) Ber. XIX, 992. XX, 1507. 2583.

# Experimenteller Theil.

## Isonitrosophenylessigäther.

$C_6H_5 . C(NOH) . COOC_2H_5$.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, gelingt die Darstellung des Isonitrosophenylessigäthers nach der Claisen'schen Reaction am besten bei Anwendung von Natriumäthylat.

Wenn zu 1 Mol. Natriumäthylat, welches in reinem Aether suspendirt ist, ein Gemisch von 1 Mol. Phenylessigsäureäthyläther und 1 Mol. Amylnitrit gesetzt wird, so tritt eine bedeutende Erwärmung ein, wesshalb für starke Eiskühlung zu sorgen ist. Die Mischung zeigt sich am nächsten Tage fast vollständig zu einer hellgelben Masse erstarrt und besteht nun zum grossen Theile aus dem Natriumsalze des Nitrosophenylessigäther. Der Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . O . C_2H_5 + NO . O . C_5H_{11} + C_2H_5ONa = C_6H_5 . C(NONa) . COOC_2H_5 + C_5H_{11}OH + C_2H_5OH.$$

Es zeigte sich jedoch, dass man auf dem angegebenen Wege zur Darstellung dieser Verbindung nur zu unvollkommenen Resultaten gelangt. Als ich desshalb statt des festen Natriumäthylats eine alkoholische Lösung desselben in Anwendung brachte, erhielt ich eine befriedigende Ausbeute. Es wurde

demgemäss die Darstellung des Körpers nach folgender Methode ausgeführt.

Man löst 1,2 Gr. Natrium in 25 Gr. absolutem Alkohol. Dem Kolben ist ein Rückflusskühler aufgesetzt, der, um jeden Zutritt von Feuchtigkeit zu vermeiden, durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen ist. Unter Eiskühlung wird sodann ein Gemisch von 8,2 Gr. Phenylessigäther und 6 Gr. Amylnitrit hinzugefügt. Das Gefäss wird sofort gut verschlossen und bis zum folgenden Tage in Eiswasser gestellt. Es handelt sich nämlich darum, das Entweichen des aus der Wechselwirkung zwischen Amylnitrit und Natriumäthylat entstehenden Aethylnitrits zu verhindern.

Der Inhalt des Gefässes ist am folgenden Tage fast vollständig zu einer hellgelben Masse erstarrt, welche abgesaugt und auf dem Thonteller getrocknet wird. Um unverändert gebliebenen Phenylessigäther zu entfernen, löst man die Masse in Eiswasser auf, worin sie leicht löslich ist, und schüttelt die Lösung dreimal mit Aether aus. Durch längeres Einleiten von Kohlensäure (ca. 1 Stunde) scheidet man sodann den freien Nitrosoäther ab, welcher zunächst ölig ausfällt, nach einiger Zeit aber zu Krystallen erstarrt. Auch während des Einleitens der Kohlensäure ist es nothwendig, die Flüssigkeit (durch Einwerfen von Eisstückchen etc.) auf einer möglichst niedrigen Temperatur zu erhalten, damit der ausgeschiedene Aether sich nicht verseift. Sobald keine weitere Ausscheidung zu beobachten ist, saugt man die Krystalle rasch ab, trocknet sie auf dem Thonteller und krystallisirt sie aus Ligroin oder Schwefelkohlenstoff um.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher bei 113—114° gefunden wurde, zeigte, dass der bereits von Gabriel [1]) dargestellte Nitrosophenylessigäther vorlag. Ausserdem lieferten die Analysen Zahlen, welche auf die Formel
$C_6H_5 . CNOH . COOC_2H_5$ genügend stimmten.

[1]) Ber. XVI, 519.

| | Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$ | Gef. I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| C = | 62,17 | 61,96 | 62,36 | — | — |
| H = | 5,70 | 6,09 | 5,98 | — | — |
| N = | 7,25 | — | — | 7,0 | 7,19 |

Die Darstellung der freien Säure konnte unterlassen werden, da die Identität des Körpers so zur Genüge festgestellt war.

## Benzoylameisenäther.

$C_6H_5 . CO . COOC_2H_5$.

Wenn Nitrosophenylessigäther und Amylnitrit mit einander erwärmt werden, so entsteht, wie oben ausführlich entwickelt worden ist, Benzoylameisenäther, während Stickoxydul gasförmig entweicht.

$$C_6H_5 . C(NOH) . COOC_2H_5 + C_5H_{11}ONO = C_6H_5 . CO . COOC_2H_5 + C_5H_{11}OH + N_2O.$$

1 Mol. Nitrosophenylessigäther wurde mit 2 Mol. Amylnitrit in einem kleinen Rundkollen vorsichtig erwärmt. Es trat beim Erhitzen über freier Flamme lebhafte Gasentwicklung ein, die auch nach dem Entfernen der Flamme fortdauerte. Zum Schluss wurde wieder etwas erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die Operation wurde mit kleinen Mengen von je 3 Gr. Nitrosoäther sechsmal ausgeführt. Um das entwickelte Gas sammeln zu können, war dem Kolben ein Rückflusskühler aufgesetzt, welcher mit einem graduirten, unter einer pneumatischen Wanne befindlichen Cylinder in Verbindung stand. Jene 18 Gr. Nitrosoäther entwickelten 275 ccm. Gas, wovon das Wasser im Verlauf einiger Tage 75 ccm. absorbirte.

Die Kolbenrückstände wurden vereinigt, und davon ein Vorlauf bis 14° abdestillirt. Nun wurde im Vacuum fractionirt und das bei 175—195° unter 56 mm. Druck übergehende

Product gesondert aufgefangen, welches sich, wie der Siedepunkt und die Analysen ergaben, als reiner Benzoylameisenäther erwies. Der Körper ist ein farbloses Oel, welches sich mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit unter Erwärmung zu einer schneeweissen Krystallmasse vereinigt.

Analyse.

| | Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$ | Gef. |
|---|---|---|
| C = | 67,41 | 67,80 |
| H = | 5,62 | 5,83. |

## Nitrosirung

von 1 . 3 = Diketonen und 1 . 3 = Ketonsäureäthern.

Wie schon bekannt, werden die beiden Wasserstoffatome der Gruppe — C O — C $H_2$ — C O — bei Einwirkung nascirender salpetriger Säure leicht durch = N O H ersetzt, und ich führte in der That bei einigen Körpern, welche jenen Atomcomplex aufweisen (1 . 3 = Diketone), die Nitrosirung mit gutem Erfolge nach der Claisen'schen Methode aus. In Nachfolgendem sollen diese Versuche näher beschrieben werden; sie lieferten den Beweis, dass bei derartigen Körpern die Nitrosirung besser bei Anwendung von Salzsäure oder Acetylchlorid als von Natriumäthylat gelingt. Es ist leicht einzusehen, dass schon ganz geringe Mengen von Säure im Stande sein müssen, alle salpetrige Säure zur Wirksamkeit zu bringen, da ja bei dem hier stattfindenden Processe stets Salzsäure zurückgebildet wird.

### Isonitrosobenzoylaceton.

$C_6H_5$ . C O . C(N O H) . C O . $CH_3$.

Darstellung:

13,3 Gr. Benzoylaceton,
66 ccm. Benzol,

11 ccm. Amylnitrit,
1,7 ccm. Acetylchlorid

werden zusammen über Nacht in Eiswasser stehen gelassen. Am anderen Tage findet man die Krystalle des Isonitrosobenzoylaceton ausgeschieden, welche man durch Absaugen von der Flüssigkeit trennt und auf dem Thontteller trocknet.

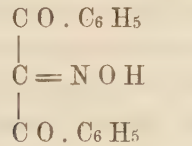
Die Ausbeute betrug bei meinem Versuche 10,5 Gr.

Dass ohne Zweifel der bereits von Ceresole [1]) dargestellte Körper vorlag, bestätigte sowohl die Bestimmung des Schmelzpunktes, der zu 125° gefunden wurde, als auch die des Stickstoffgehaltes.

0,4502 gr. Substanz gaben 29,4 ccm. Stickstoff bei 16° und 713 mm. Druck.

| | Ber. | Gef. |
|---|---|---|
| N = | 7,33 | 7,13. |

## Isonitrosodibenzoylmethan.



Zur Darstellung dieses Körpers löst man 4,5 Gr. Dibenzoylmethan (welches nach der von Claisen [2]) angegebenen Methode erhalten wird) in 20 ccm. Benzol (leicht löslich) und fügt 2,6 ccm. Amylnitrit, sowie 5 Tropfen Acetylchlorid hinzu. Schon nach einer Stunde beginnen sich die ersten Krystalle anzusetzen. Man lässt die Nacht über in Eiswasser stehen und saugt am anderen Tage die in sehr reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol zeigt der Körper den Schmelzpunkt 145—146°.

[1]) Ber. XVII, 814.
[2]) Ber. XX, 655.

Die Ausbeute beträgt 70— 80% der berechneten theoretischen Menge.

Das so erhaltene Nitrosodibenzoylmethan bildet kurze, farblose Nädelchen und ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigäther, wenig löslich selbst in heissem Ligroin, ziemlich schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht aber in heissem Benzol und Toluol. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Wasser wieder gefällt, ebenso aus seiner Lösung in Aceton. Am besten lässt es sich aus heissem Benzol umkrystallisiren.

Die ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte, dass der erwartete, der Zusammensetzung $C_6H_5.CO.CNOH.CO—C_6H_5$ entsprechende Körper vorlag.

0,3607 gr. Substanz lieferten 18,2 ccm. N bei 14° und 718 mm. Dr.

| | Ber. für $C_{15}H_{11}NO_3$ | Gef. |
|---|---|---|
| N = | 5,33 | 5,60. |

Es muss nun hier bemerkt werden, dass mittlerweile auch v. Pechmann,[1]) jedoch erst nach der Ausführung meines Versuches, ebenfalls das Nitrosodibenzoylmethan dargestellt hat, und dass es ihm kürzlich gelungen ist, daraus nach der oben erwähnten Reaction das Diphenyltriketon zu erhalten.

## Isonitrosobenzoylessigäther.

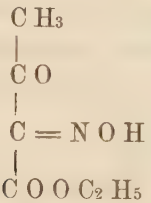
$C_6H_5.CO.C(NOH).COOC_2H_5$.

10 gr. Benzoylessigäther $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ wurden mit 30 ccm. Ligroin zusammengebracht und 6,5 ccm. Amylnitrit, sowie einige Tropfen Acetylchlorid hinzugefügt. Nachdem die Mischung über Nacht in Eiswasser gestanden hatte, zeigte sich fast alles zu einer schönen krystallinischen Masse erstarrt, welche abgesaugt und auf dem Thonteller getrocknet

[1]) Ber. XXII, 852.

wurde. Da die Krystalle den Schmelzpunkt 115° zeigten, welcher dem früher angegebenen nahekommt, so war kein Zweifel, dass der bereits von v. Baeyer u. Perkin [1]) dargestellte Nitrosobenzoylessigäther vorlag.

## Isonitrosoacetessigäther.



Die Isonitrosoverbindung des Acetessigäther ist zuerst von V. Meyer [2]) dargestellt worden, nach dessen Methode man nascirende salpetrige Säure, welche aus Natriumnitrit durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, auf eine alkalische Lösung von Acetessigäther einwirken lässt. Es schien nur von Interesse zu untersuchen, ob die Bildung dieses Nitrosokörpers auch in saurer Lösung vor sich gehen würde. Dies ist in der That der Fall.

Bringt man Acetessigäther und Amylnitrit — je 1 Mol. — zusammen und fügt wenige Tropfen Acetylchlorid hinzu, so tritt, selbst wenn man die Mischung in Eiswasser stehen lässt, nach einer halben Stunde so heftige Reaction ein, dass der Stopfen des Gefässes weggeschleudert wird. Schon bei Anstellung dieses Versuches wurde beobachtet, dass trotz der bedeutenden Erwärmung der gebildete Nitrosoacetessigäther sich nicht zersetzt hatte. Löst man das Reactionsproduct in verdünnter Natronlauge, schüttelt mit Aether aus und hebt dann die intensiv gelb gefärbte alkalische Flüssigkeit ab, so kann man daraus durch verdünnte Säuren den Aether in Freiheit setzen. Man nimmt ihn mit Aether auf, trocknet die

[1]) Ber. XVI, 2133.

[2]) Ber. X, 2077.

Lösung und lässt den Aether verdunsten. Es hinterbleibt dann als dickes, gelbes Oel der Nitrosoacetessigäther.

Wollte man die Darstellung auf diese Weise ausführen, so müsste man natürlich, um die überaus heftige Einwirkung zu mildern, der Mischung ein Verdünnungsmittel, z. B. Ligroin, zusetzen. Man gelangt auch so zu dem gewünschten Körper.

Indessen wurde durch eine Reihe von Versuchen eine Methode gefunden, nach welcher man die Nitrosoverbindung in so einfacher und glatter Weise zu erhalten im Stande ist, dass diese neue Art der Darstellung der von V. Meyer angegebenen vorzuziehen sein dürfte.

Man bringt in einen Kolben 30 ccm. (1 Mol.) Acetessigäther, fügt 15 Tropfen rauchende Salzsäure hinzu und lässt zu dieser Mischung allmählich aus einem Tropftrichter 30 ccm. (1 Mol.) Amylnitrit zufliessen. So oft man das letztere zutröpfeln lässt, nimmt die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung an, welche durch die freiwerdende salpetrige Säure hervorgerufen wird. Schüttelt man dann um, so verschwindet sie — im Anfang leicht, gegen Ende der Reaction immer schwerer — und macht einer gelben Färbung Platz. Der Vorgang ist von einer so bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, dass man sich gewöhnlich, wenn man das Amylnitrit nicht gar zu langsam zufliessen lassen will, veranlasst sieht, das Gefäss durch Eiswasser abzukühlen. Ist alles Amylnitrit zugesetzt, so erwärmt man — wenn nöthig — die Mischung zur Vollendung der Reaction vielleicht eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, worauf das Ganze ein ziemlich dickes, gelbes Oel bildet.

Wie nun schon früher beobachtet worden ist, gelingt es nicht leicht, selbst ganz reinen Nitrosoacetessigäther zum Krystallisiren zu bringen; aber als geradezu unmöglich stellt sich dies heraus, wenn ihm noch Spuren von unverändertem Acetessigäther anhaften. Es wurde daher versucht die Trennung von diesem durch eine Destillation unter möglichst vermindertem Luftdrucke zu bewerkstelligen, und die Versuche ergaben, dass

entgegen den früheren Angaben der Nitrosoacetessigäther sich grösstentheils ohne Zersetzung destilliren lässt.

Man hat also nur noch nöthig, das erhaltene Rohproduct ohne weiteres im Vacuum zu destilliren. Zunächst gehen hierbei alle fremden Körper (Salzsäure, Amylalkohol etc.) unter einem mittleren Drucke von 30—45 mm. bis zu 150° über. Dann fängt man den Rest gesondert auf, der von 150—172° zum grössten Theile bei 168—171° unter 45 mm. Druck übergeht. Ein constanter Siedepunkt zeigt sich bei 170°.

Um den so erhaltenen Nitrosoacetessigäther analysenrein zu gewinnen, fractionirte ich im Vacuum mehrere Male sorgfältig. Dass der allerdings immer noch flüssige Aether bereits sehr annähernd rein war, zeigten die Zahlen, welche folgende Analysen lieferten:

I. 0,3575 gr. Substanz gaben 0,6040 gr. $CO_2$ und 0,1865 gr. $H_2O$.

II. 0,3398 gr. Substanz gaben 0,5750 gr. $CO_2$ und 0,1858 gr. $H_2O$.

III. 0,2005 gr. Substanz gaben 0,3395 gr. $CO_2$ und 0,1119 gr. $H_2O$.

IV. 0,3820 gr. Substanz gaben 28,6 ccm. N bei 19° und 715 mm. Dr.

V. 0,2844 gr. Substanz gaben 21 ccm. N bei 16° und 716 mm. Dr.

VI. 0,2668 gr. Substanz lieferten 19,2 ccm. N bei 20° und 715 mm. Dr.

| | Ber. für | Gef. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_6H_9NO_4$ | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| C = | 45,28 | 46,07 | 46,14 | 46,18 | — | — | — |
| H = | 5,66 | 5,79 | 6,06 | 5,93 | — | — | — |
| N = | 8,80 | — | — | — | 8,09 | 8,10 | 7,73. |

Nach längerem Aufbewahren des flüssigen Körpers im Vacuum gelang es mir endlich, durch Einstellen in eine Kälte-

mischung den Nitrosoacetessigäther in Krystallen zu erhalten, welche den richtigen Schmelzpunkt 53—54° zeigten. Und jetzt lieferten auch die Analysen Zahlen, welche der Formel $CH_3 . CO . C(NOH) . COOC_2H_5$ genau entsprachen, womit die vollkommene Reinheit des Präparates erwiesen war.

I. 0,2974 gr. Substanz lieferten 0,4915 gr. $CO_2$ und 0,1540 gr. $H_2O$.

II. 0,4727 gr. Substanz gaben 38 ccm. N bei 15° und 719 mm. Dr.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|---|---|---|
| | $C_6H_9NO_4$ | I. | II. |
| C = | 45,28 | 45,06 | — |
| H = | 5,66 | 5,75 | — |
| N = | 8,80 | — | 8,80 |

Schliesslich stellte ich den Nitrosoacetessigäther auch nach der V. Meyer'schen Methode dar, wobei ich nach der von Wleügel[1]) angegebenen Vorschrift verfuhr. Das Product liess sich grösstentheils unzersetzt destilliren (153—155° bei 20 mm Dr.) und konnte später in geeigneter Weise zum Krystallisiren gebracht werden.

## Methylacetessigäther und Amylnitrit.

Lässt man Amylnitrit bei Gegenwart von etwas Salzsäure auf Methylacetessigäther einwirken, so tritt unter Zerfall des Molecüls (Säurespaltung) die Isonitrosogruppe ein, und es resultirt α — Isonitrosoproprionsäureäther.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - CO - CH - COOC_2H_5 \; + \\ \quad C_5H_{11} . O . NO \qquad\qquad = \end{array}$$

$$CH_3 - CO - O - C_5H_{11} + CH_3 - C(NOH) - COOC_2H_5.$$

[1]) Ber. XV, 1050.

57,6 ccm. (1 Mol.) Methylacetessigäther versetzte ich in einem Kolben mit 30 Tropfen reiner rauchender Salzsäure und liess aus einem Tropftrichter 52 ccm. (1 Mol.) Amylnitrit allmählich zufliessen unter zeitweiliger Abkühlung des Gefässes. Das gut verstopfte Gefäss blieb die Nacht über stehen. Am andern Morgen hatten sich Krystalle von Nitrosopropionsäureäther ausgeschieden, welche abgesaugt und getrocknet wurden. Die Menge derselben betrug nur 10 Gramm, es war also vermuthlich noch ein grosser Theil in Lösung geblieben. Ich unterwarf desshalb die Mutterlauge einer fractionirten Destillation, die vorsichtshalber zunächst im luftverdünnten Raume ausgeführt wurde. Als letzte Fraction ging der Nitrosoäther bei 20 mm. Druck und 118° über, sofort zu Krystallen erstarrend. Die Ausbeute betrug im Ganzen 22 Gr. = 52% der berechneten theoretischen Menge.

Man kann aber ruhig die ganze Desillation unter gewöhnlichem Luftdruck vornehmen, da der Körper, wie schon bekannt, unter kaum nennenswerther Zersetzung sich destilliren lässt.

Der bei 93—94° gefundene Schmelzpunkt stimmt mit den früheren Angaben [1]) überein.

Analyse.

0,2810 gr. Substanz lieferten 28,8 ccm. N bei 14° und 703 mm. Dr.

| | Ber. für $C_5 H_9 N O_3$ | Gef. |
|---|---|---|
| N = | 10,68 | 11,14. |

## Aethylacetessigäther und Amylnitrit.

In genau derselben Weise wurde der Versuch mit Aethyl-

[1]) Ber. XI, 693.

acetessigäther angestellt, wobei die Bildung des α — Isonitrosobuttersäureäthers zu erwarten stand.

$$CH_3 - CO - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H - COOC_2H_5 + C_5H_{11}O \cdot NO =$$

$$CH_3 - COOC_5H_{11} + CH_3 - CH_2 - C(NOH) - COOC_2H_5.$$

23,7 ccm. Aethylacetessigäther wurden mit 12 Tropfen Salzsäure vermischt und hierzu 19,5 ccm. Amylnitrit allmählich zugesetzt. Wie beim Acetessigäther verschwand die blaue Farbe der salpetrigen Säure im Anfang leicht, später immer schwerer; indessen erhitzt sich das Gemisch nicht so stark, und es ist kaum Eiskühlung nothwendig. Augenscheinlich war also die Bildung eines Nitrosokörpers erfolgt, indessen ergab der Versuch, durch Fractionirung des Rohproductes im luftverdünnten Raum den erwarteten Nitrosobuttersäureäther zu gewinnen, wegen leichter Zersetzlichkeit desselben — es trat Blausäuregeruch auf — nur unvollkommene Resultate.

Dagegen gelingt es leicht, die freie α — Isonitrosobuttersäure zu erhalten. Man giesst das erhaltene Rohproduct in verdünnte Natronlauge ein und lässt zur vollständigen Verseifung des Aethers 24 Stunden stehen. Nun schüttelt man zweimal mit Aether aus und fügt bis zum geringen Ueberschuss verdünnte Salzsäure unter Eiskühlung hinzu. Die hierdurch frei gewordene Säure nimmt man mit Aether auf, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und lässt den Aether verdunsten. Es hinterbleiben Krystalle, welche aus Benzol umkrystallisirt bei 150—152° unter Zersetzung schmelzen.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende der Formel $CH_3 - CH_2 - CNOH - COOH$ entsprechende und mit der Theorie übereinstimmende Zahl.

0,2865 gr. Substanz lieferten 32 ccm. N bei 20° und 713 mm. Dr.

| | Ber. für $C_4H_7NO_3$ | Gef. |
|---|---|---|
| N = | 11,96 | 11,97. |

# Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylaldehyd.

## Oxim des Benzoylaldehyd.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH = NOH.$

Lässt man Hydroxylamin auf Benzoylaldehyd einwirken, so bildet sich nicht, wie man nach den Untersuchungen von Claisen und Lowman [1]) hätte erwarten sollen, direct ein Isoxazol, sondern es entsteht zunächst das Monoxim:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 COH + OHNH_2 =$$
$$C_6H_5 . CO . CH_2 CHNOH + H_2O.$$

Zur Darstellung dieses Körpers verwendet man anstatt des leicht zersetzlichen und in Wasser unlöslichen freien Aldehydes dessen Natriumsalz, welches nach der von Claisen und Fischer [2]) angegebenen Methode leicht dargestellt werden kann, und statt des freien Hydroxylamin dessen salzsaures Salz, sodass beide Körper unter Erzeugung von Chlornatrium auf einander einwirken.

Man löst 8,5 gr. Benzoylaldehydnatrium in 60 ccm. kaltem Wasser und fügt hierzu eine ziemlich concentrirte Lösung von 3,5 gr. salzsaurem Hydroxylamin allmählich unter stetem Umrühren. Das Oxim scheidet sich sofort als feiner weisser Niederschlag aus, welcher aber bald in grössere Krystalle übergeht, indem sich zuerst an den Gefässwänden Büschel von Krystallen ansetzen, welche von allen Seiten her allmählich bis zur Oberfläche emporwachsen. Nach einer halben Stunde findet man die Flüssigkeit in einen Brei von Krystallen ver-

[1]) Ber. XXI, 1151.

[2]) Ber. XXI, 1135.

wandelt. Neben diesem weissen Oxim scheidet sich aber auch ein rother, öliger Körper (wahrscheinlich freier Aldehyd) aus, dessen Entfernung natürlich wünschenswert erscheint. Es gelingt dies am besten dadurch, dass man die milchige Flüssigkeit sogleich nach dem Zusetzen der Hydroxylaminlösung in ein anderes Gefäss übergiesst. Das rothe Oel haftet zum grössten Theile an den Gefässwänden und ist so leicht zurückzubehalten.

Es ist nicht rathsam, den Krystallbrei länger als nothwendig stehen zu lassen, da später Zersetzung eintritt. Sobald derselbe seine grösste Dichte erreicht hat (gewöhnlich nach einer kleinen halben Stunde), filtrirt man die Krystalle auf der Saugpumpe ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet sie auf Thontellern und krystallisirt aus Benzol um.

Die mittlere Ausbeute beträgt gegen 50 % der theoretisch berechneten Menge.

Das so erhaltene Benzoylaldehydoxim bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 84°.

Nach den Ergebnissen der Analysen besitzt der Körper die Zusammensetzung $C_6 H_5 . C O . C H_2 . C H N O H$.

I. 0,2784 gr. Substanz lieferten 0,6742 gr. $C O_2$ und 0,1616 gr. $H_2 O$.

II. 0,299 gr. Substanz lieferten 0,7265 gr. $C O_2$ und 0,1488 gr. $H_2 O$.

III. 0,2225 gr. Substanz gaben 16,8 ccm. N bei 10° und 725 mm. Dr.

IV. 0,3171 gr. Substanz gaben 24,6 ccm. N bei 10° und 711 m. Dr.

| | Ber. für | Gef. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $C_9 H_9 N O_2$ | I. | II. | III. | IV. |
| C = | 66,25 | 66,05 | 66,25 | — | — |
| H = | 5,52 | 6,43 | 5,52 | — | — |
| N = | 8,59 | — | — | 8,61 | 8,68. |

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, gelingt es, diesem Oxim ein Mol. Wasser zu entziehen, und zwar kann die Wasserabspaltung auf verschiedene Weise vor sich gehen, sodass zwei isomere Körper von ganz verschiedener Constitution entstehen. Essigsäureanhydrid führt das Oxim in Cyanacetophenon über, während Acetylchlorid die Bildung von Phenylisoxazol bewirkt.

## Cyanacetophenon.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . CN.$

Bringt man 1 Mol. Benzoylaldehydoxim mit 1 Mol. (besser etwas mehr zur Verdünnung der Flüssigkeit) Essigsäureanhydrid zusammen, so vereinigen sich beide Körper unter Erwärmung zu einer rothgelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Stehen in der Kälte Krystalle vom ungefähren Schmelzpunkt 140° abscheiden. Diese (vielleicht Acetylverbindung) wurden nicht näher untersucht.

Durch gelindes Erwärmen vervollständigt man die Reaction, wobei alles Oxim in Cyanacetophenon übergeht nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . C\begin{matrix}H\\ \| \\ N\end{matrix}OH - H_2O =$$
$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CN.$$

Man übergiesst dann die ölige Flüssigkeit mit Wasser, löst sie in verdünnter Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbade und fällt durch Essigsäure das Cyanacetophenon aus seiner Natriumverbindung aus. Der entstandene Niederschlag, welcher eine dunkle Färbung zeigt, wird abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol zeigt der Körper den richtigen Schmelzpunkt 80—81°, ist aber noch ein wenig rosa gefärbt.

Analysen.

I. 0,223 gr. Substanz lieferten 0,6013 gr $CO_2$ und 0,1000 gr. $H_2O$.

II. 0,1905 gr. Substanz lieferten 0,5220 gr. $CO_2$ und 0,0885 gr. $H_2O$.

III. 0,2490 gr. Substanz gaben 21 ccm. N bei 11° und 716 mm. Dr.

| | Ber. für $C_9H_7NO$ | Gef. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C = | 74,48 | 73,54 | 74,54 | — |
| H = | 4,82 | 4,98 | 5,14 | — |
| N = | 9,65 | — | — | 9,55. |

Unter geeigneten Umständen kann aber doch der bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylaldehyd sich bildende Körper (das Oxim) ohne weiteres in sein Anhydrid übergehen, d. h. man kann auch direct vom Benzoylaldehyd zum Cyanacetophenon gelangen. Dies geschieht, wenn man in alkalischer Lösung unter Wärmeanwendung arbeitet.

Man löst 1 Mol. Benzoylaldehydnatrium in der nöthigen Menge Wasser und fügt die concentrirten Lösungen von je 1 Mol. Aetznatron und salzsaurem Hydroxylamin hinzu. Die Flüssigkeit wird neun Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann von einer geringen Menge ausgeschiedenen Oeles abfiltrirt. Wird nun das klare Filtrat mit Essigsäure übersättigt, so fällt Cyanacetophenon in beträchtlicher Menge aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser zeigt das hellgelb gefärbte Product den richtigen Schmelzpunkt (80,5°).

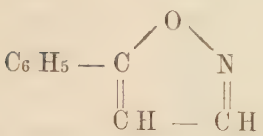
Die Analysen hatten folgende Ergebnisse:

I. 0,2325 gr. Substanz lieferten 0,6250 gr. $CO_2$ und 0,106 gr. $H_2O$.

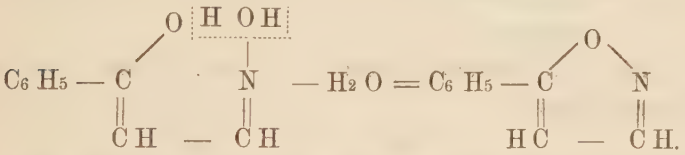
II. 0,3041 gr. Substanz lieferten 27 ccm. N bei 12° und 720 mm. Dr.

| | Ber. | Gef. I. | II. |
|---|---|---|---|
| C = | 74,48 | 73,31 | — |
| H = | 4,82 | 5,07 | — |
| N = | 9,65 | — | 9,97. |

## Phenylisoxaxol.



Die Einwirkung des Acetylchlorids auf Benzoylaldehydoxim ist eine so äusserst heftige, dass man letzteres nur allmählich in vielen kleinen Portionen dem ersteren zusetzen darf. Hierbei bildet sich nur eine ganz geringe Menge Cyanacetophenon; zum allergrössten Theile geht das Oxim durch Wasseraustritt in Phenylisoxazol über:



Am besten wendet man, um die Flüssigkeit zu verdünnen, einen beträchtlichen Ueberschuss von Acetylchlorid an (auf 8,4 gr. Oxim 6 ccm. Acetylchlorid). Das dicke, ölige Gemenge wird mit Wasser übergossen und bis zur alkalischen Reaction mit Natronlauge versetzt. Dann wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand, der aus reinem Phenylisoxazol besteht, der Destillation unterworfen, wobei er unzersetzt bei 246—248° übergeht.

Der neue Körper bildet schön weisse Krystalle, die bei 23,5° schmelzen. Er siedet bei 140° unter 25 mm. Dr. und bei 127° unter 10—15 mm. Dr.

Analysen.

I. 0,3838 gr. Substanz gaben 1,0485 gr. $CO_2$ und 0,1663 gr. $H_2O$.

II. 0,6025 gr. Substanz gaben 51 ccm. N bei 12° und 712 mm. Dr.

| | Ber. für $C_9 H_7 N O$ | Gef. I. | II. |
|---|---|---|---|
| C = | 74,48 | 74,50 | — |
| H = | 4,82 | 4,81 | — |
| N = | 9,65 | — | 9,40. |

Wie leicht das Phenylisoxazol geneigt ist, sich in das ihm isomere Cyanacetophenon umzulagern, geht aus folgenden Versuchen hervor. An sich unlöslich in Alkalien, geht es bei längerer Einwirkung von verdünnter Natronlauge in der Wärme in das Natriumsalz des Cyanacetophenon über. Versetzt man die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das Cyanacetophenon als rein weisser Niederschlag aus, der den Schmelzpunkt 80° zeigt.

Analyse.

0,215 gr. Substanz gaben 18,2 ccm. N bei 10° und 725 mm. Druck.

| | Ber. | Gef. |
|---|---|---|
| N = | 9,65 | 9,66. |

Derselbe Vorgang vollzieht sich, und zwar mit sehr grosser Leichtigkeit, bei Einwirkung von alkoholischen Natriumäthylat.

Löst man 0,5 gr. Natrium in 10 ccm. Alkohol und setzt allmählich 3 gr. Phenylisoxazol, in etwas Alkohol gelöst, hinzu, so tritt eine bedeutende Erwärmung ein, welche sich beim raschen Zusetzen bis zum Sieden der Flüssigkeit steigern kann. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, welche man absaugt, mit wenig Aether wäscht und auf dem Thonteller trocknet. Löst man sie dann in Wasser, filtrirt und fällt mit Essigsäure, so scheidet sich das Cyanacetophenon in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 80° aus.

Analyse.

0,2845 gr. Substanz gaben 25,2 ccm. N bei 16° und 714 mm. Dr.

| | Ber. | Gef. |
|---|---|---|
| N = | 9,65 | 9,69. |

Aus dem soeben beschriebenen Versuche geht hervor, warum es mir nicht gelingen konnte, das Phenylisoxazol in das von Claisen und Lowman [1]) dargestellte Methylphenylisoxazol, resp. ein Isomeres desselben, überzuführen. Ich versuchte nämlich, durch Einwirkung von Methyljodid und Natriumäthylat unter Druck in das Phenylisoxazol eine Methylgruppe einzuführen. Da aber der Körper hierbei zunächst in das Natriumsalz des Cyanacetophenons übergehen musste, so war das Product, welches ich nachher durch Destillation erhielt, wahrscheinlich ein methylirtes Cyanacetophenon, wesshalb ich von einer eingehenderen Untersuchung abstand.

---

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, erhielt bereits L. Fischer durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylaldehyd einen eigenthümlichen hoch schmelzenden Körper von der Formel $C_{18} H_{17} N_3 O_3$, mit dessen näherer Untersuchung ich mich dann beschäftigte. Es mögen desshalb die Resultate derselben hier ihren Platz finden.

Die Darstellung ist folgende: 8,5 gr. (1 Mol.) Benzoylaldehydnatrium und 3.5 gr. (1 Mol.) salzsaures Hydroxylamin werden in 50 ccm. Wasser gelöst und ungefähr sechs Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. In der Flüssigkeit findet sich jetzt eine braune Masse von Salbenconsistenz, welche sich in Alkali als unlöslich erweist. Schüttelt man den Gefässinhalt mit ungefähr ebensoviel Aether um, so verwandelt sich die braune Masse in schön weisse Krystalle. Man saugt dieselben vom Aether und der wässerigen Flüssigkeit ab und wäscht sie mit Alkohol und Aether aus.

[1]) Ber. XXI, 1151.

Es hielt nun ziemlich schwer, für diesen Körper behufs seiner völligen Reindarstellung ein geeignetes Krystallisationsmittel zu finden. Als schwer löslich, ja beinahe unlöslich erwies er sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Essigäther. Am besten krystallisirt man ihn aus heissem Amylacetat um, worin er ziemlich leicht löslich ist. Nach dem Auswaschen mit Aether erhält man ihn daraus in weissen Nädelchen, welche bei 194—195° schmelzen.

Aus den Resultaten der Analysen, welche wegen der schweren Verbrennlichkeit des Körpers (wesshalb die Substanz bei der Verbrennung mit Bleichromat gemischt wurde) leicht schwankende Zahlen lieferten, ergab sich, dass demselben die empirische Formel $C_{18} H_{17} N_3 O_3$ zukommt.

I. 0,1790 gr. Substanz gaben 0,4374 gr. $C O_2$ und 0,0904 gr. $H_2 O$.

II. 0,1800 gr. Substanz gaben 0,4388 gr. $C O_2$ und 0,0950 gr. $H_2 O$.

III. 0,1895 gr. Substanz gaben 21,7 ccm. N bei 9° und 719 mm. Dr.

| | Ber. für | Gef. | | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_{18} H_{17} N_3 O_3$ | I. | II. | III. |
| C = | 66,87 | 66,64 | 66,48 | — |
| H = | 5,27 | 5,61 | 5,86 | — |
| N = | 13,00 | — | — | 13,02. |

Wiewohl man über die Constitution des Körpers noch nichts Positives aussagen kann, dürfte doch wohl folgende Ansicht darüber in Erwägung zu ziehen sein. Man kann annehmen, dass sich zunächst 2 Mol. Benzoylaldehyd condensiren:

$$C_6 H_5 C O . C H_2 . C H : O : + C_6 H_5 . C O . C : H_2 : - C H O =$$
$$C_6 H_5 . C O . C H_2 . C H \| C_6 H_5 . C O . C - C H O. + H_2 O.$$

In allen drei Carbonylgruppen dieser intermediären Verbindung werden nun die Sauerstoffatome unter dem Einflusse des Hydroxylamins durch die Oximidogruppe ersetzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH_2 . CH \\ \qquad\qquad \| \qquad\qquad + 3\,OHNH_2 = \\ C_6H_5 . CO . C — COH \\ C_6H_5 . C(NOH) . CH_2 . CH \\ \qquad\qquad \| \\ C_6H_5 . C(NOH) . C — CH(NOH) \\ + 3\,H_2O. \end{array}$$

---

Hiernach erscheint es nicht unmöglich, dass in dem Oxim des Benzoylaldehyd auch der Sauerstoff der am Phenyl sitzenden Carbonylgruppe durch die Oximidogruppe sich ersetzen lässt, wenn man dasselbe nochmals mit Hydroxylamin behandelt. Es müsste dann ein Dioxim, ein Körper von der Formel $C_6H_5 . C(NOH) . CH_2 CH(NOH)$ entstehen. Der Versuch lieferte aber nicht das erwartete Resultat.

5,6 gr. Oxim wurden in 30 ccm. Alkohol gelöst, und hierzu 50 ccm. Wasser gesetzt. Auf Zusatz einer conc. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und 1 Tr. Salzsäure schied sich zunächst ein Oel ab, das allmählich zu Krystallen erstarrte. Nach einigen Tagen wurden diese abgesaugt. Dem Schmelzpunkte (23—25°) nach zu urtheilen, konnte der Körper Phenylisoxazol sein, indessen wurde die Untersuchung nicht weiter verfolgt.

# Einwirkung von Hydroxylamin auf Salicylaldehyd.

Das Aldoxim des Salicylaldehyd $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CH=NOH \end{cases}$ ist bereits von Lach[1]) durch Einwirkung von Hydroxylamin dargestellt worden. Aus dieser Verbindung hoffte ich durch Wasserabspaltung (mittelst Acetylchlorid) ein Isoxazol erhalten zu können. Wie aber die Versuche ergaben, findet die Bildung eines solchen Körpers nicht statt, sondern das Aldoxim lagert sich unter dem Einflusse des Säurechlorids einfach in das ihm isomere Amid der Salicylsäure $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO.NH_2 \end{cases}$ um.

Das Salicylaldoxim stellte ich nach der von Lach gegebenen Vorschrift dar, wobei ich jedoch, um alles in Lösung zu erhalten, bedeutend mehr Alkohol zuzusetzen für nöthig fand. Die Ausbeute betrug aus 15 gr. Aldehyd 15 gr. Aldoxim.

Bringt man gleiche Gewichtstheile Aldoxim und Acetylchlorid zusammen, so ist nur eine unvollkommene Einwirkung zu beobachten. Da auch bei längerem Erwärmen keine Lösung eintrat, so nahm ich den Versuch unter Anwendung von Druck vor. Die beiden Substanzen wurden drei Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt, worauf der Inhalt desselben eine gelbe Masse darstellte, welche ohne weiteres auf dem Thonteller getrocknet werden konnte. Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen 14 gr. (aus 15 gr. Aldoxim). Dieses

[1]) Ber. XVI, 1782.

Product wurde nun mit verdünnter Natronlauge übergossen wodurch schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach alles in Lösung ging. Zum Schluss wurde filtrirt.

Versetzt man nun diese alkalische Lösung im Ueberschuss mit Essigsäure, so scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, welche abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Das so erhaltene Salicylamid bildet weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt ich zu 138—140° fand. Der früher angegebene Schmelzpunkt 142° ist wahrscheinlich zu hoch. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens wollte es nicht gelingen, ihn auf diese Höhe zu bringen.

Das Salicylamid zeigte sich leicht in Alkali löslich und gab mit Alkohol und Eisenchlorid die charakteristische blauviolette, an Permanganat erinnernde Färbung.

Ausserdem lieferten auch die Analysen Zahlen, durch welche die Zusammensetzung des Körpers als der Formel $C_6 H_4 O H C O N H_2$ entsprechend vollauf bestätigt wurde.

I. 0,2167 gr. Substanz lieferten 0,4842 gr. $C O_2$ und 0,1012 gr. $H_2 O$.

II. 0,2556 gr. Substanz gaben 0,5745 gr. $C O_2$ und 0,1258 gr. $H_2 O$.

III. 0,1627 gr. Substanz gaben 15,2 ccm. N bei 18° und 714 mm. Dr.

| | Ber. für | Gef. | | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_7 H_7 N O_2$ | I. | II. | III. |
| C = | 61,31 | 60,93 | 61,34 | — |
| H = | 5,11 | 5,18 | 5,43 | — |
| N = | 10,21 | — | — | 10,13. |